

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-88564

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月19日

G 03 G 9/08

3 4 6

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 現像剤組成物

⑮ 特 願 昭61-233271

⑯ 出 願 昭61(1986)10月2日

⑰ 発 明 者 橋 本 健 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑱ 発 明 者 赤 木 秀 行 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑲ 発 明 者 丸 田 将 幸 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑳ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社

㉑ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

現像剤組成物

2. 特許請求の範囲

着色剤と結着樹脂とを主成分としてなる現像剤組成物において、芳香環に結合したスルホン酸塩基を有する高分子物質を含有することを特徴とする現像剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真、静電記録等における電気的造像や電気信号を可視化する現像剤組成物に関し、特に、負帯電性、現像性、転写性に優れた現像剤組成物に関する。

従来の技術

現像剤(トナー)に電荷を付与する方法として

は、摩擦、接触帯電法、イオン照射法、導電性を利用した静電誘導法、電荷注入法等、各種の方法が知られているが、最も利用しやすく、また、広く用いられているのが摩擦、あるいは接触帯電法である。

この場合に用いる現像剤としてトナーに電荷を付与するため、トナーと逆極性に帯電するキャリア粒子をトナーと混合する二成分現像剤のほか、帯電ブレードや帯電ロール等とトナーの摩擦帯電を利用したり、トナー相互の摩擦帯電を用いる一成分現像剤が知られている。

このような接触帯電、摩擦帯電でトナーを帯電する場合、トナー側、或いはキャリア、ブレード等の電荷付与材料側に、電子供与性の物質、あるいは電子吸引性の物質を添加し、帯電性制御を行う必要がある。摩擦帯電現象は複雑であり、その機構は必ずしも明らかでないが、一般に電子供与性物質は、正に、電子吸引性物質は負に帯電する。

従来、トナーの帯電制御を行うためには、

(i) トナー中、或いはトナー粒子表面に、染料

料、界面活性剤、無機粉末等を添加混合する、

(ii) 結着樹脂として $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-Cl$ 等のハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-NH_2$ 等の官能基を有する樹脂状物質を用いる、という手段がとられていた。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、これらの手段によっては、トナー帯電性の経時安定性、環境安定性の制御には成功しておらず、満足できるレベルに達していない。

また、カラーに使える無色もしくは淡色の帯電制御剤も充分なものは知られていない。

したがって、本発明の目的は、トナー帯電の立上りが早い現像剤組成物を提供すること、トナーの帯電量の制御が可能で電荷分布がシャープな現像剤組成物を提供すること、トナー帯電の環境安定性及び経時安定性の優れた現像剤組成物を提供すること、したがって、現像性、転写性が改善されて常に良好な画質を保証する現像剤組成物を提供すること、及び、カラー像の形成に使用できるような無色もしくは淡色の帯電制御剤を使用する

よい。

これらの高分子物質は、単独重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体、相互貫入型共重合体 (IPN) のいずれの形態のものでもよい。これ等は例えば、次のようにして合成される。1) ビニルベンゼンスルホン酸の Na 塩、 Zn 塩、アンモニウム塩等のビニル芳香族スルホン酸塩を重合するか、又は他の単量体、例えば、スチレン類、メタクリレート類、アクリレート類、ジエン類等と共重合する方法、2) 上記1)の方法で合成された高分子物質を更にイオン交換反応によって、他のカチオンに置換する方法、3) 高分子物質に、芳香環に結合したスルホン酸塩基を有する化合物を化学反応によって直接結合させる方法。

本発明における上記高分子物質は、目的に応じて任意の分子量のものが用いられるが、ガラス転移温度 $T_g \geq 50^\circ C$ で、数平均分子量 $M_n \leq 10,000$ のものが有利に使用される。

また、芳香環に結合したスルホン酸塩基の濃度

現像剤組成物を提供することにある。

問題点を解決するための手段及び作用

本発明の上記目的は、着色剤及び結着樹脂を主成分としてなる現像剤組成物において、芳香環に結合したスルホン酸塩基を有する高分子物質を使用することにより達成された。

本発明において用いる芳香環に結合したスルホン酸塩基を有する高分子物質としては、ベンゼン環、ナフタリン環などの芳香環に直接結合したスルホン酸基が、カチオン性成分と中和して塩の形をとった基を有するポリマーを意味し、カチオン性成分のカチオンとしては、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等の一価又は多価の金属カチオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、キノリニウムイオン、イミダゾリウムイオン等があげられる。

本発明における芳香環に結合したスルホン酸塩基におけるカチオン成分は、一種である必要はなく、二種以上のカチオン成分が用いられていても

は、トナー結着樹脂全量に対して、芳香環に結合したスルホン酸塩基を有する単量体単位をベースとしたモル濃度で、約0.01モル%~約10モル%、好ましくは、約0.1モル%~5モル%であるのが好ましい。

本発明における上記高分子物質は、結着樹脂として、それ自体単独で用いてもよく、また他のポリマーと混合して用いてもよい。混合する場合は、溶融混合、溶液混合、共存重合、エマルジョン混合など、種々の方法が適用できる。

他の結着樹脂としては、スチレン系、アクリル系、オレフィン系、ポリエステル、エポキシ、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、シリコーン系、フッ素系、石油樹脂等任意のものが使用できる。

本発明の現像剤組成物において、着色剤その他の成分としては公知のものが使用できる。例えば、着色剤としては、カーボンブラック、シアン、マゼンタ、イエローカラー等の染料及び顔料が使用でき、その他フェライト等の磁性体、導電性調整

剤、金属酸化物等の無機物、補強充填剤、酸化防止剤等を含ませることができる。また公知の帯電制御剤を併用してもよい。

本発明の現像剤組成物は、外添剤を用いてもよい。外添剤としては、シリカ、カーボン、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、樹脂微粉、酸化スズ、など従来公知のものが用いられる。

本発明の現像剤組成物において、トナーは混練粉砕法、スプレイドライ法、直接重合法等、公知の任意の方法で製造することができる。

トナーの粒径は、コールターカウンター法で測定した平均粒径 d_{50} が $1 \sim 20 \mu m$ の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは $5 \mu m \sim 15 \mu m$ の範囲にある。

実施例

次に、本発明を実施例によって説明するが、本発明は、これ等によって限定されるものではない。

実施例 1

スチレン/ノブチルメタクリレート共重合体 60重量部

($T_g = 65^\circ C$ 、 $M_n = 30000$ 、 $M_w = 70000$)

スチレン/ビニルベンゼンスルホン酸Na共重合体 30重量部

(ビニルベンゼンスルホン酸Na約3 mol%、 $T_g = 75^\circ C$ 、 $M_n = 7000$ 、 $M_w = 10000$)

カーボンブラック 10重量部

上記の成分を混合し、粉砕して、粒径 $d_{50} = 1.3 \mu m$ のトナーを調整し、帯電量を測定した。鉄粉キャリアに対して、低温低湿($10^\circ C$ 、RH 20%)及び高温高湿($40^\circ C$ 、RH 80%)の全環境下で、約 $-30 \mu C/g$ と高帯電量を示し、しかも帯電の立上りは極めて早く、またチャージスベクトログラフ法で電荷分布を測定したところ、電荷分布はシャープで、逆極性トナーは全く見られなかった。

メチルメタクリレート系共重合体で被覆したキャリアに対しても同様に帯電量を測定したが、全環境とも、約 $-35 \mu C/g$ と高帯電量を示し、電荷分布も極めてシャープであった。

このトナーに、約0.7重量%の疎水性シリカ

微粉末と、ソープフリー乳化重合で合成したアクリル樹脂微粉末を約0.8重量%添加混合し、キャリアと組合せて現像剤とし、複写機FX-2300(富士ゼロックス株式会社製)で走行テストを行ったところ、30000枚の連続コピーテストでも、画質変化は見られず、環境に対しても安定で、極めて良好なコピーが得られた。

実施例 2

実施例1のトナーに1.0重量%の疎水性シリカ微粉末を添加混合し、一成分非磁性現像剤を調整した。

この現像剤を、下記構成の一成分現像装置に実装し、複写機FX-2300改造機で走行テストを行ったところ、10000枚の連続コピーテストの間、極めて安定した良好なコピーが得られた。現像機からサンプリングしたトナーの帯電量は、約 $-15 \mu C/g$ であり、かつ、電荷分布も非常にシャープであった。

一成分現像装置は、(1)架橋フェノール樹脂、補強剤、カーボンブラックからなる、電気抵抗率

約 $1.0^{11} \Omega \cdot cm$ の表面層を有する直径20mmの現像ロール、(2)現像ロール上にトナーを供給する導電性ラバーからなるトナー供給ロール、及び(3)トナー供給ロールにより現像ロール上に供給されたトナーの層厚を規制し、かつトナーに電荷を付与するシリコンラバーと補強剤、帯電制御剤からなる表面層を有するブレードから構成される。この一成分現像装置において、トナーは、トナー供給ロールにより、主として機械的に現像ロールに供給され、その後、現像ロールに圧接したブレードにより、帯電し、かつ、現像ロール上にほぼ単層のトナー層を形成し、鏡像力で静電潜像部に搬送され、現像される。

実施例 3

実施例1のトナー構成材料である、スチレン/ビニルベンゼンスルホン酸Na共重合体の Na^+ を $1/2 Zn^{2+}$ に置換したスチレン/ビニルベンゼンスルホン酸Zn共重合体を調整し、他は、実施例1と同様の処方で粒径 $d_{50} = 1.3 \mu m$ のトナーを得た。

このトナーの帯電量を、実施例1と同様に測定したところ、鉄粉系キャリアに対して、全環境で約 $-20\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。実施例1のトナーに比べ、帯電量の絶対値はやや低いが、環境安定性と電荷分布のシャープさは、このトナーの方が更に優れていた。

このトナーに0.7重量%の疎水性シリカ微粉末と0.5重量%の脂肪酸金属塩を添加、混合し、更にキャリアと混合し、複写機FX-2300で30000枚の連続コピーテストを行ったところ、実施例2と同様に極めて良好な画像が得られた。

実施例4

実施例1のトナーのカーボンブラック10重量部を

シアン顔料 (C.I. Pigment Blue 15:3)

マゼンタ顔料 (C.I. Pigment Red 57:1)

イエロー顔料 (C.I. Pigment Yellow 12)

各々、5重量部で置換し、粒径 $d_{50}=1.3\mu\text{m}$ の3種のカラートナーを試作した。実施例1と同様に

定に得られた。

実施例5

実施例1のトナー構成材料であるスチレン/ビニルベンゼンスルホン酸Na共重合体のNa⁺を一部NH₄⁺に置換したスチレン/ビニルベンゼンスルホン酸のNa塩・アンモニウム塩混合共重合体を調整し、他は、実施例1と同様の処方で、粒径 $d_{50}=1.3\mu\text{m}$ のトナーを得た。

このトナーの帯電量を実施例1と同様に測定したところ、鉄粉系キャリアに対して、全環境で約 $-25\mu\text{C/g}$ と良好な帯電性を示した。帯電の立上り速度、電荷分布のシャープさも非常に良好であった。

このトナーに0.7重量%の疎水性シリカ微粉末と0.5重量%の脂肪酸金属塩を、添加混合し、更にキャリアと混合、現像剤とし、複写機FX-2300で30000枚の連続コピーテストを行ったが、極めて良好な画質が得られた。

実施例6

スチレン/ブチルアクリレート 50重量部

に鉄粉系キャリアに対して帯電量を測定したところ、シアン、マゼンタ、イエロー3色トナーすべて約 $-50\sim-60\mu\text{C/g}$ と極めてよく揃った高帯電性を示し、更に、帯電の立上り、電荷分布のシャープさ、環境安定性も良好であった。上記三原色顔料は、通常シアンは正帯電性、マゼンタ及びイエローは負帯電性の顔料として知られているが、このように、顔料の帯電性への悪影響をカバーし、帯電制御が可能となるのは、実に驚くべきことである。しかも、本発明のビニルベンゼンスルホン酸Naを含有する共重合体は、無色透明の樹脂であり、カラートナーの色調、光学特性に何ら悪影響は与えない。

上記、3種のトナーにそれぞれ疎水性シリカ微粉末0.7重量%脂肪酸金属塩0.8重量%を添加混合し、更にトナー濃度6%で、フェライトキャリアと混合し、3色のカラー現像剤を調整した。複写機FX-2300で走行テストを行ったところ、3色トナーとも各10000枚の連続コピーテストで、極めて発色性のよいカラーコピーが安

共重合体

($T_g=65^\circ\text{C}$, $M_n=170000$, $M_w=420000$)

スチレン/ブチルアクリレート/ 35重量部
ビニルベンゼンスルホン酸Zn

共重合体

($T_g=60^\circ\text{C}$, $M_n=7000$, $M_w=15000$)

(ビニルベンゼンスルホン酸Zn約2 mol%)

低分子量ポリプロピレンワックス 5重量部
カーボンブラック 10重量部

上記の成分を混合し、粉碎して、粒径 $d_{50}=1.2\mu\text{m}$ のトナーを調整した。実施例1と同様に帯電量を測定したところ、鉄粉系キャリアおよびメチルメタクリレート系共重合体被覆キャリアの両者に対して、共に全環境で約 $-20\mu\text{C/g}$ と安定な帯電性を示した。もちろん、帯電の立上り速度も早く、電荷分布もシャープで逆極性トナーは全くみられなかった。

更に、シリコン系樹脂を被覆したフェライトキャリア(粒径約 $70\mu\text{m}$)、パーフロアクリレートとメチルメタクリレートの共重合体を被覆

したフェライトキャリアに対しても、同様に帯電量を測定したが、トナー濃度、約5%において、約 $-15\mu\text{C}/\text{g}$ 〜 $-20\mu\text{C}/\text{g}$ の帯電量を示し、極めて良好、かつ、安定な帯電性が確認された。

このトナーに、更に疎水性シリカ微粉末0.7重量%とアクリル系樹脂微粉末0.5重量%を添加、混合し、先のシリコン系樹脂被覆キャリアと相合せ、複写機FX-2830（富士ゼロックス製）で走行テストを行った。連続50000枚のコピーテストの間、常に安定、かつ、非常に良好なコピーが得られた。

比較例1

スチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体 90重量部
($T_g=65^\circ\text{C}$, $M_n=30000$, $M_w=70000$)
カーボンブラック 10重量部
上記成分を混練、粉碎、分級し、粒径 $d_{50}=1.3\mu\text{m}$ のトナーを調整した。粒径 $d=100\mu\text{m}$ の鉄粉キャリア100重量部に上記トナー3重

量部を添加混合し、帯電量を測定したところ、約 $-7\mu\text{C}/\text{g}$ の比帯電量が得られた。帯電量の環境依存を確認したところ、高湿度下で帯電量の低下が目立った。また、チャージスペクトログラフ法で電荷分布を測定したところ、電荷分布が広く、逆極性トナーが多かった。また、帯電量の立上りは、全環境とも遅かった。

比較例2

スチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体 88重量部
($T_g=65^\circ\text{C}$, $M_n=30000$, $M_w=70000$)
ドデシルベンゼンスルホン酸Na 2重量部
カーボンブラック 10重量部
上記成分を混合、粉碎し、粒径 $d_{50}=1.3\mu\text{m}$ のトナーを得た。比較例1と同様に帯電量測定したところ、通常環境で約 $-7\mu\text{C}/\text{g}$ と、比較例1とほぼ同等の帯電性を示した。しかし、高湿度下での帯電性は比較例1よりさらに大きく、電荷分布を測定したところ、ほとんど逆極性トナーであった。帯電の立上りは、見附上、比較例1とほぼ

同程度であった。

発明の効果

本発明の現像剤組成物は、結着樹脂成分として、芳香環に結合したスルホン酸塩基を有する高分子物質を含有しているから、負帯電性、現像性、転写性に優れている。即ち、本発明の現像剤組成物は、トナー帯電の立上りが早く、トナーの帯電量の制御が可能で電荷分布がシャープであり、またトナー帯電の環境安定性が優れ、経時安定性も優れている。したがって、従来の現像剤組成物における現像性、転写性が改善されて、常に良好な画質のコピーが得られる。さらに、前記重合体は、無色ないし淡色であるため、本発明の現像剤組成物は、カラー像の形成に有効である。

本発明の現像剤組成物は、キャリアを用いる二成分現像法及び、キャリアを用いない一成分現像法のいずれにも適用できる。

特許出願人 富士ゼロックス株式会社
代理人 弁理士 渡部 剛

第1頁の続き

⑦発 明 者 曾 山 秀 彦 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑧発 明 者 斉 藤 進 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内